



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer.

0 033 896
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑯ Anmeldenummer: 81100582.6

⑰ Anmeldetag: 28.01.81

⑮ Int. Cl.: **G 03 C 1/68, C 08 G 18/08,**
C 08 G 18/83, C 08 G 85/00,
C 09 D 5/02, D 04 H 1/64,
C 08 F 8/34

⑯ Priorität: 11.02.80 DE 3005036

⑰ Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,**
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 19.08.81
Patentblatt 81/33

⑰ Erfinder: **Lehner, August, Wachenheimer Strasse 4,**
D-6701 Roedersheim-Gronau (DE)
Erfinder: **Buethe, Ingolf, Dr., Seckenheimer**
Strasse 11 - 13, D-6800 Mannheim (DE)
Erfinder: **Heil, Guenter, Dr., Dirmsteiner Weg 41,**
D-6700 Ludwigshafen (DE)
Erfinder: **Lenz, Werner, Dr.,**
Heinrich-Baermann-Strasse 14, D-6702 Bad Duerkheim
(DE)
Erfinder: **Hartmann, Heinrich, Dr., Weinheimer**
Strasse 46, D-6703 Limburgerhof (DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB NL**

⑯ Strahlungshärtbare wässrige Bindemitteldispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

⑯ Die Erfindung betrifft strahlungshärtbare, emulgator-freie, wässrige Bindemitteldispersionen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Diese Bindemitteldispersionen bestehen aus Wasser, einem darin dispergierten polymerisierbaren Bindemittel, das ein Thioätheraddukt eines polymerisierbaren Oligo- oder Polymeren ist, das ein mittleres Molekulargewicht von mindestens 350, einen Carboxylgruppengehalt von 0,2 bis 15% und einen Gehalt von 0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Oligo- bzw. Polymer aufweist, und enthält gegebenenfalls einen Photoinitiator.

Die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wässrigen Überzugsmitteldispersionen eignen sich als Beschichtungsmittel für nichtmetallische und metallische Substrate.

Best Available Copy

EP 0 033 896 A1

Strahlungshärtbare wässrige Bindemitteldispersionen,
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft strahlungshärtbare wässrige Bindemitteldispersionen, die im wesentlichen aus Wasser und einem in Wasser dispergierten polymerisierbaren Bindemittel bestehen und gegebenenfalls einen Photoinitiator enthalten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Diese emulgatorfreien anionischen Bindemitteldispersionen enthalten die anionische Gruppe über Schwefelbrücken an das Polymere gebunden.

Wässrige Systeme als umweltfreundliche Beschichtungsmittel sind hinreichend bekannt. Auch wegen der ständig steigenden Lösungsmittelpreise gewinnt ihr Einsatz zunehmend an Interesse. Konventionelle Wasserlacke haben jedoch den Nachteil, daß vielfach schon bei Schichtdicken ab 30 μm Oberflächenstörungen durch Kochblasen auftreten. Eine weitere Erhöhung der Schichtdicke um nur einige Mikrometer lässt sich nur durch komplizierte Aufheizprogramme oder durch Zusatz beträchtlicher Mengen an Cosolventien (20 Gew.% und mehr) erzielen. Ersteres ist sehr zeitraubend und kostenintensiv, letzteres bedeutet eine erneute Umweltbelastung.

In der NL-PS 7 507 052 werden anionische wässrige Emulsionen beschrieben, die aus strahlungshärtbaren Lackbindemitteln durch Neutralisation von Carboxylgruppen mit Alkalilaugen, Ammoniak oder Aminen hergestellt sind.

Kationische wässrige Dispersionen werden in der DE-OS 26 50 782 beschrieben. Diese Polymeren zeigen jedoch eine Verdickerwirkung. Das bedingt eine Viskositätserhöhung oder bei gegebener Viskosität eine Erniedrigung des Feststoffgehaltes.

Ls/BL

Aus den Patentschriften NE-PS 67 149 79, BE-PS 709 564 und BE-PS 709 565 sind strahlungshärtbare wässrige Emulsionspolymerivate bekannt. Emulsionspolymerivate sind jedoch auf Additionspolymere, beispielsweise Polyacrylate, beschränkt,

5 wobei sogar aus Gründen der Wasserlöslichkeit von vornherein auf bestimmte Monomere verzichtet werden muß; Emulsionspolymerivate weisen bekanntermaßen sehr hohe Molekulargewichte auf, was sich nachteilig auf Verlauf sowie erreichbare Schichtdicke auswirkt.

10 In der deutschen Patentanmeldung P 28 53 921.1 werden strahlungshärtbare Bindemitteldispersionen beschrieben, bei denen Dispergierhilfsmittel notwendig sind. Da diese Dispergierhilfsmittel nicht einpolymerisieren, können sie 15 in gewissen Fällen zu unerwünschten Nebeneffekten führen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, emulgatorfreie, wässrige Bindemittel aufzuzeigen, die sich auf einfache Weise vorteilhaft herstellen und verarbeiten lassen und sich 20 auf verschiedenen Substraten zu kocherfreien, hochglänzenden, störungsfreien Überzügen sehr hoher Dicke aushärten lassen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, 25 wässrige Beschichtungsmittel mit hohem Festkörpergehalt aufzuzeigen, die bei der Härtung Polymere mit sehr unterschiedlichem Wasseraufnahmevermögen und definiertem Vernetzungsgrad ergeben.

30 Es wurde gefunden, daß diese Forderungen erfüllt werden können, wenn man Salze von Mercaptocarbonsäuren an einen Teil der Doppelbindungen eines strahlungshärtbaren Oligomeren oder Polymeren, das mindestens 2 C-C-Doppelbindungen pro Molekül besitzt, zu Thioätherverbindungen addiert, 35 diese Verbindungen mit einem Carboxylgruppengehalt von

„

0,2 - 15 %, bezogen auf Oligo- bzw. Polymer, zur Herstellung von Dispersionen verwendet und die Beschichtungen nach dem Abdampfen des Wassers durch Bestrahlung härtet.

5 Auf diesem Wege kann über die Menge der ionischen Gruppen, die an das Polymere direkt addiert werden, der Vernetzungsgrad und die Hydrophilie des Polymeren eingestellt werden. Außerdem ist über den Gehalt an ionischen Gruppen die Teilchengröße der Dispersion steuerbar.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind strahlungshärtbare, emulgatorfreie wässrige Bindemitteldispersionen, im wesentlichen bestehend aus

15 (A) 5 bis 80 Gewichtsprozent Wasser,
(B) 95 bis 20 Gewichtsprozent eines in (A) dispergierten polymerisierbaren Bindemittels und
(C) 0 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf (B), mindestens eines Photoinitiators,

20 die dadurch gekennzeichnet sind, daß das polymerisierbare Bindemittel (B) ein Thioätheraddukt eines polymerisierbaren Oligo- oder Polymeren ist, das ein mittleres Molekulargewicht von mindestens 350, einen Carboxylgruppengehalt 25 von 0,2 bis 15 % und einen Gehalt von 0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Oligo- bzw. Polymer aufweist.

30 Das polymerisierbare Bindemittel (B) wird im allgemeinen durch Addition von Mercaptocarbonsäuren an nicht wasserlösliche polymerisierbare Oligo- oder Polymere, die mindestens zwei C-C-Doppelbindungen pro Molekül enthalten, erhalten.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung strahlungshärtbarer wässriger Bindemitteldispersionen, wobei eine Lösung der Komponente (B) in einem inneren organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch mit 5 Wasser gemischt und das inerte organische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch destillativ entfernt wird, und gegebenenfalls Komponente (C) und andere Hilfs- und Zusatzstoffe der Lösung der Komponente (B) zugefügt werden oder das Wasser nach der destillativen Entfernung des 10 inneren organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches zugefügt wird.

Auch die Verwendung dieser strahlungshärtbaren wässrigen Bindemitteldispersionen für mittels UV-Strahlung oder beschleunigter Elektronen härtbare Überzugsmittel zur Be- 15 schichtung von metallischen und nichtmetallischen Substra- ten, wobei die Überzugsmittel gegebenenfalls zusätzlich Synergisten für die Komponente (C), Pigmente, Füllstoffe, lösliche Farbstoffe, weitere von Komponente (B) verschie- 20 dene Bindemittel und andere in der Lacktechnologie übli- che Hilfsmittel enthalten, sowie ihre Verwendung zur Ver- stärkung von Faservliesen, wobei die Härtung des Bindemittels durch UV-Strahlung oder beschleunigte Elektronen er- folgt, ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

25 Bevorzugte strahlungshärtbare Oligo- oder Polymere sind polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10, polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyäther, hydroxylgrup- 30 penhaltige Umsetzungsprodukte aus einem mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit min- destens einer α, β -äthylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth)-acrylate sowie α, β -äthylenisch unge- sättigte Acylreste enthaltende Acrylcopolymere.

35

L

Die Herstellung der Komponente (B) aus diesen strahlungshärtbaren Oligomeren oder Polymeren erfolgt durch Addition von Mercaptosäuren oder deren Salzen, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, bei 0 - 120°C, vorzugsweise 20 - 80°C, an einen Teil der Doppelbindungen zu den entsprechenden carboxylgruppenhaltigen Thioätheraddukten.

Die gestellte Aufgabe wird durch die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wässrigen Bindemitteldispersionen in sehr vorteilhafter Weise gelöst.

Die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wässrigen Bindemitteldispersionen sind praktisch frei von niedrigmolekularen, leichtsiedenden Monomeren, Cosolventien und Dispergierhilfsmitteln. Es können damit Beschichtungen auf verschiedenen Substraten hergestellt werden, die sich mittels UV-Strahlung oder Elektronenstrahlen zu kocherfreien hochglänzenden, wasserfesten, störungsfreien Überzügen mit Schichtdicken bis über 100 µm aushärten lassen. Die Vernetzung durch Bestrahlung erfolgt nach vollständiger Verdampfung des Wassers bzw. bei Spritzapplikation zusätzlich nach vollständigem Entweichen der eingeschlossenen Luft.

Zu den einzelnen Komponenten der erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wässrigen Bindemitteldispersionen ist folgendes auszuführen:

- (A) Die Komponente (A) ist Wasser, das in einer Konzentration von 5 - 80, vorzugsweise 20 - 80 Gew.%, vorliegt.
- (B) Die Komponente (B) ist ein Thioätheraddukt mit einem Gehalt von 0,01 bis 0,8, vorzugsweise 0,04 bis 0,6 Mol pro 100 g Substanz an polymerisierbaren Doppelbindungen und einem mittleren Molekulargewicht von

mind. 350. Das dem Thioätheraddukt zugrundeliegende strahlungshärtbare Oligo- oder Prepolymer kann z.B. sein:

- 5 1. ein Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10 aus aliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itakonsäure bzw. deren veresterbaren Derivate, und mehrwertigen Alkoholen, wie Äthylenglykol, Polyäthylenglykole, Propylenglykol, Polypropylenglykole, Butandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolester, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit und/oder Trishydroxyäthylisocyanurat sowie α , β -äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Zimtsäure und/oder Dicarbonsäurehalbester von Monoalkanolen, wie Malein-, Fumar- und Itakonsäurehalbester mit C_1 - bis C_4 -Monoalkoholen, wobei Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind,
20 25 welcher nach den üblichen Verfahren in einem Schritt oder auch stufenweise hergestellt werden kann,
- 30 2. ein aliphatischer oder araliphatischer Polyäther, welcher durch Umsetzung von zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen, wie sie auch unter 1) genannt sind, mit verschiedenen Mengen an Äthylen- und/oder Propylenoxid erhalten wird und dessen

5

freie Hydroxylgruppe ganz oder teilweise mit
äthylenisch ungesättigten Alkoholen, beispiels-
weise Allylalkohol, Methallylalkohol, Crotylalko-
hol, Zimtalkohol, veräthert und/oder mit α , β -
-äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, wie
sie auch unter 1) genannt sind, verestert ist,

10

3. eine ungesättigte hydroxylgruppenhaltige Verbin-
dung, die durch Umsetzung eines Polyepoxids mit
durchschnittlich mindestens 2 Epoxidgruppen pro
Molekül, beispielsweise Polyglycidyläther mehr-
wertiger Alkohole, wie sie auch unter 1) genannt
sind, Polyglycidyläther mehrwertiger Phenole,
wie Bisphenol-A, Glycidylester mehrwertiger Car-
bonsäuren, wie sie auch unter 1) genannt sind,
andere Glycidylverbindungen, beispielsweise Tri-
glycidylisocyanurat, und/oder epoxidierte natür-
liche oder synthetische Öle, mit α , β -äthy-
lenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie sie auch
unter 1) genannt sind, hergestellt werden kann,

15

20

4. ein gegebenenfalls Harnstoffgruppen enthaltendes
Polyurethan, das aus aliphatischen und/oder aro-
matischen Polyisocyanaten, beispielsweise Tetra-
methylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat,
Isophorondiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat,
Toluylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, 4,4'-
-Diphenylätherdiisocyanat, gegebenenfalls daraus
hervorgehende Di- oder Trimere sowie deren Um-
setzungsprodukte mit untergeordneten Mengen was-
serstoffaktiver Verbindungen, wie z.B. mehrwer-
tigen Alkoholen, wie sie auch unter 1) genannt
sind, polyfunktionellen Aminen und/oder Amino-
alkoholen, durch Umsetzung mit hydroxylgruppen-
haltigen (Meth-)acrylsäureestern, wie Hydroxy-

25

30

35

äthyl(meth-)acrylat, Hydroxypropyl(meth-)acrylat und/oder Butandiolmono(meth-)acrylat, hergestellt werden kann,

5 5. ein Polymeres, das durch Einführung von α , β -äthylenisch ungesättigten Acrylestern, die sich beispielsweise von den unter 1) genannten α , β -äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren ableiten, in durch gewöhnliche Lösungspolymerisation hergestellte Acrylatcopolymere, Styrol/Acrylat-Copolymere oder dergleichen, mit einem Gehalt von mindestens 0,02 Mol Hydroxyl-, Carboxyl- und/oder Epoxygruppen pro 100 g Substanz, erhalten werden kann,

10 15 6. ein Polyurethan (Harnstoff), das aus Polyisocyanaten, organischen Polyhydroxyverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 400 und 5000, Acrylatdiolen mit Molekulargewichten zwischen 146 und 3000 und gegebenenfalls Diolen oder Triolen mit einem Molekulargewicht zwischen 62 und 400 bei einem NCO/OH-Verhältnis zwischen 0,5:1 und 1,3:1 hergestellt wird.

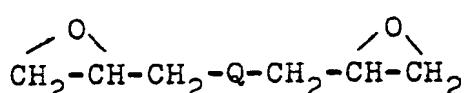
20 25 Für die Herstellung der unter (6) genannten Polyurethane eignen sich Acrylesterdiole mit Molekulargewichten zwischen 146 und 3000, z.B. Reaktionsprodukte von Epoxidverbindungen mit polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acryl- und Methacrylsäure, wobei jeweils etwa auf jede Epoxidgruppe eine Carboxylgruppe kommt, sowie Reaktionsprodukte von Dicarbonsäuren mit polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Glycidylverbindungen, wie sie z.B. in der DE-OS 21 64 386 beschrieben sind.

30 35

5

Als ungesättigtes Acrylesterdiol eignen sich auch Umsetzungsprodukte aus OH-Gruppen-tragenden Monoepoxidien wie Glycidol mit (Meth)-Acrylsäure. Geeignete polymerisierbare Diole (Polyole) können z.B. aus Epoxiden mit zwei endständigen Epoxidgruppen gemäß der allgemeinen Formel

10



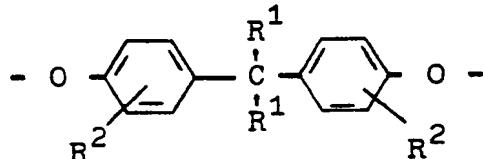
15

erhalten werden, in der Q ein zweibindiges Radikal bedeutet, wie z.B.

20

R^1
 $-\text{O}-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ mit $n = 1-10$, wobei R^1 für Wasserstoff oder Methyl steht, d.h. also ein von Äthylenglykol oder Propylenglykol abgeleitetes Radikal, ein $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ Rest mit $m = 1$ bis 10 oder wobei dieses Radikal von Polyäthylenglykol oder Polypropylenglykol herleitbar ist, oder Q für den Rest der allgemeinen Formel

25



30

steht, wobei dieses Radikal von 4,4-Dihydroxydiphenylmethan, Bisphenol A oder kernsubstituierten Derivaten dieser Verbindungen hergeleitet werden kann. Die Umsetzung der Epoxidverbindungen mit Acryl- und/oder Methacrylsäure sollten bei der späteren Umsetzung mit Diisocyanaten weitgehend bifunktionell in Bezug auf OH-Gruppen sein. Bei einer OH-Funktionalität > 3 besteht sonst die Gefahr der Vernetzung.

35

5 Die Umsetzung zwischen den Epoxidverbindungen und den polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Säuremonomeren ist eine ringöffnende Veresterung zwischen den Epoxidgruppen der Diepoxidverbindungen und den Carboxylgruppen der polymerisierbaren (Meth)acrylsäure, die etwa analog der DE-OS 21 64 386 in bekannter Weise ausgeführt werden kann.

10 Die vorgenannten Epoxidverbindungen und deren Umsetzungsprodukte können allein oder im Gemisch verwendet werden. Bevorzugt eignen sich Umsetzungsprodukte aus Bisphenol A-Diglycidyläther (z.B. ^REpikote 828 der Fa. Shell) oder Glycidol mit Acryl- oder Methacrylsäure.

15 Die ungesättigten Polyurethane werden dann durch Umsetzen von Diisocyanaten mit den so erhaltenen (Meth-)acrylesterdiolen mit einem Molekulargewicht von 146 bis 3000 (a), Dihydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 5000 (b) und ggf. Kettenverlängerungsmitteln (c) in Lösung hergestellt.

20 25 Als für die Herstellung der unter (6) genannten Polyurethane geeignete organische Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten zwischen 400 und 5000, vorzugsweise zwischen 500 und 4000, sind im wesentlichen lineare Polyester, Polycarbonate, Polylactone (z.B. Polycaprolacton) und Polyäther zu nennen. Außer endständigen Hydroxylgruppen können derartige Verbindungen auch Carboxyl-, Amino- oder Mercaptogruppen enthalten.

30 35 Als Polyäther seien z.B. die Polymerisationsprodukte des Äthylenoxids, Propylenoxids, Tetrahydrofuran, Butylenoxids sowie ihre Misch- oder Copolymeri-

sationsprodukte sowie die durch Kondensation von mehrwertigen Alkoholen oder Mischungen derselben gewonnenen Kondensate oder die durch Alkoxylierung von mehrwertigen Alkoholen gewonnenen Produkte genannt.

5

Als geeignete Polyester sind z.B. Veresterungsprodukte von Adipinsäure mit C_2-C_{10} -Alkandiolen oder Oxalkandiolen, als geeignete Polycarbonate z.B. Hexandiol-polycarbonate, zu nennen.

10

Als gegebenenfalls für die Herstellung der unter (6) genannten Polyurethane mitzuverwendende Diole, Di-amine, Aminalkohole oder Triole mit Molekulargewichten zwischen 62 und 400 eignen sich entsprechende

15

Kettenverlängerungsmittel, wie die üblichen gesättigten oder ungesättigten Glykole, wie Äthylenglykol oder Kondensate des Äthylenglykols, Butandiol, Propandiol-1.2, Propandiol-1.3, Neopentylglykol, Dioxäthoxy-hydrochinon, Butendiol, Dioxäthyldian, mono- oder bisalkoxylierte aliphatische, cycloaliphatische aromatische oder heterocyclische primäre und sekundäre Amine, wie beispielsweise Äthanolamin, N-Methyl-äthanolamin, N-Butyläthanolamin, N-Oleyläthanolamin, N-Cyclohexylisopropanolamin, polyäthoxyliertes

20

N-Butyläthanolamin, die aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diamine, wie Äthylendiamin, Hexamethylendiamin, 1,4-Cyclohexylendiamin, Benzidin, Diaminodiphenylmethan, die Isomeren des Phenylendiamins oder Hydrazin, Aminoalkohole, wie Äthanolamin, Propanolamin oder Butanolamin. Mehrfunktionelle Alkohole wie Trimethylolpropan, Glycerin usw. sollten in

25

weniger als 10 Äquivalent% verwendet werden.

30

35

Acrylesterdiol, organische Polyhydroxylverbindung und Kettenverlängerungsmittel werden im allgemeinen in Gewichtsmengen von 100 : (10 bis 400) : (0 bis 30), vorzugsweise 100 : (20 bis 300) : (1 bis 20) eingesetzt.

5

Bei der Wahl des Lösungsmittels ist zu beachten, daß bei der Herstellung der Polyurethanmasse kein Lösungsmittel verwendet wird, das unter den Reaktionsbedingungen mit Isocyanatgruppen reagierende funktionelle Gruppen besitzt. Im erfindungsgemäßen Verfahren kann jedes beliebige Lösungsmittel eingesetzt werden, das mit der Polyurethanmasse und den Reaktionspartnern nicht in Reaktion tritt. Bevorzugte Lösungsmittel sind gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ketone, Äther, Ester oder Nitrile, wie z.B. Aceton, Methyläthylketon, Acetonitril, Äthylacetat, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran oder Dioxan. Selbstverständlich können auch Mischungen derartiger Lösungsmittel verwendet werden.

10

15

20

Die Herstellung der Polyurethan-Lösungen kann auf üblichen Wegen erfolgen, z.B.:

25 In Masse (im Kessel oder auf Bandanlagen).

Bei einer Synthese auf der Bandanlage werden die Ausgangsprodukte mittels einer Zahnradpumpe flüssig über einen Intensiv-Mischer auf ein langes Band gegeben, welches eine beheizte und gekühlte Zone besitzt. Nachdem das noch nicht 30 ausreagierte PUR das Band verlassen hat, wird es bis zur Vollendung der Polyaddition in der Wärme gelagert und dann gelöst.

Einstufenreaktion in Lösung:

Alle Reaktionsteilnehmer werden 20 bis 90%ig, vorwiegend 30 bis 70%ig, in Lösungsmittel in das Reaktionsgefäß eingewogen und auf 20 bis 130°C, vorwiegend auf 30 bis 90°C

5 erwärmt. Das Polymere ist fertig, wenn der gewünschte NCO-Wert erreicht ist (bei Überschuß an Isocyanat) oder wenn alle NCO-Gruppen abreagiert sind (bei Überschuß an H-aktiven Verbindungen);

10 Zweistufenreaktion in Lösung:

Vorreaktion von Polyol und Diisocyanat wird in einem Teil des Lösungsmittels bei vorwiegend 30 bis 90°C durchgeführt, dann wird mit einem Diol und Triol die Kette verlängert. Die weitere Fahrweise entspricht der Einstufenreaktion.

15 Die Herstellung kann mit Polyurethankatalysatoren, wie sie aus der Polyurethanchemie bekannt sind, beschleunigt werden. Gebräuchliche Katalysatoren sind z.B. metallorganische Verbindungen, wie Dibutylzinndilaurat, tert.-Amine oder Triazine.

20 Desgleichen eignen sich auch Gemische der unter (1) bis (6) genannten Oligo- und Polymeren (Präpolymeren).

25 Die Herstellung der Komponente (B) aus den strahlungshärtbaren Oligo- oder Polymeren erfolgt dadurch, daß man diese mit mercaptogruppenhaltigen Carbonsäuren oder deren Salzen oder Gemischen davon zur Umsetzung bringt. Diese Reaktion 30 wird bei 0 - 120°C, bevorzugt bei 20 - 100°C, durchgeführt. Sie kann durch Verrühren der reinen Komponenten oder in Gegenwart von Lösungsmitteln, wie z.B. Aceton oder Tetrahydrofuran erfolgen.

Als Mercapto-carbon-säuren für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich alle Carbonsäuren, die eine Mercaptogruppe tragen. Besonders geeignet sind Mercaptosäuren, bei denen die Mercaptogruppe in α - oder β -Stellung zur Säuregruppe 5 steht. Die Mercaptosäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch oder aromatisch sein, z.B. Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Mercaptobuttersäure, Mercaptoisobuttersäure, Mercaptolinolsäure, Mercaptotri-methylessigsäure, Mercaptocyclohexansäure, Mercaptophenyl-10 essigsäure, Mercaptobenzoësäure, Mercaptotoluylensäure, Mercaptochlorbenzoësäure. Ebenfalls geeignet sind Umsetzungsprodukte von Mercaptoäthanol mit Poly- oder Dicarbon-säureanhydriden, z.B. mit Bernsteinsäureanhydrid, Malein-säureanhydrid, Phthalsäureanhydrid oder Trimellithsäure-15 anhydrid, wenn dadurch die SH-Gruppe frei bleibt. Besonders bevorzugt ist Mercaptoessigsäure.

Zur Überführung der Mercaptocarbonsäuren in ihre Salzform geeignete Verbindungen sind z.B.: 20

1. organische Basen wie monofunktionelle primäre, sekun-däre und tertiäre Amine, wie z.B. Methylamin, Diäthyl-amin, Trimethylamin, Triäthylamin, Äthylamin, Tri-butylamin, Pyridin, Methyläthylamin, Diäthylmethyl-amin, Anilin, Toluidin, alkoxylierte Amine, wie z.B. Äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, Methyldi-äthanolamin, Oleyldiäthanolamin sowie polyfunktionel-le Amine, bei denen die einzelnen Aminogruppen gege-benenfalls unterschiedliche Basizität aufweisen kön-nen, wie z.B. N,N-Dimethyläthylendiamin, α -Amino-pyridin, N,N-Dimethylhydrazin, wobei Amine mit einem Siedepunkt von kleiner als 120°C wie z.B. Trimethyl-amin, Triäthylamin, bevorzugt sind;

2. anorganische Basen, basisch reagierende oder basenabspaltende Verbindungen wie Ammoniak, einwertige Metallhydroxide, -carbonate und -oxide, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid; bevorzugte Verbindungen sind Ammoniak, Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid.

5 (C) Bei der Komponente (C) handelt es sich um die bei strahlungshärtbaren Lacken üblichen Photoinitiatoren, wie z.B. Benzophenon, Benzildimethylketal, Benzoinäther, andere aromatische Ketone, Anthrachinon, Thioxanthon bzw. deren Derivate, die in den erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wässrigen Überzugsmitteldispersionen in Mengen von 0 bis 20, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.%, bezogen auf B), enthalten sind.

10 15 Wenn die erfindungsgemäßen Bindemittel mittels UV-Strahlen gehärtet werden, können auch die bei strahlungshärtbaren Lacken üblichen Synergisten für die Komponente (C) mitverwendet werden. Diese Synergisten können in den erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wässrigen Bindemitteldispersionen in Mengen bis 10 Gew.%, vorzugsweise bis 5 Gew.%, bezogen auf (B), enthalten sein. Bevorzugte Synergisten sind z.B. Methyldiäthanolamin und Triäthanolamin.

20 25 Gegebenenfalls können den erfindungsgemäßen Bindemitteldispersionen auch in der Lacktechnologie übliche Pigmente und/oder Füllstoffe in Mengen bis 500 Gew.%, bezogen auf die Summe der Komponenten (B), zugefügt werden, wobei Rutil, Ruß, Talkum, Zinkoxid, Calciumcarbonat, verschiedene Eisenoxide oder organische Pigmente bevorzugt sind. Außerdem können auch andere in der Lacktechnologie übliche Hilfsstoffe, wie Verlaufmittel, Netzmittel, Entschäumer, lösliche Farbstoffe, Neutralisationsmittel, zusätzliche unter B) nicht genannte Bindemittel, z.B. Aminoplastharze 30 35 in untergeordneten Mengen, bezogen auf (B), in den erfin-

L

dungsgemäßen härtbaren wässrigen Bindemitteldispersionen mitverwendet werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren

5 wässrigen Überzugsmitteldispersionen wird die Komponente (B) in einem inerten organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst. Es kann auch die direkt von der Synthese her anfallende Lösung verwendet werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Tetrahydrofuran, Dioxan,

10 Aceton, Methyläethylketon, Propanole, Butanole, Äthylacetat, Butylacetat, Methylenchlorid, Xybole oder Toluol; bevorzugt sind Methyläethylketon, Tetrahydrofuran, Isopropanol und Isobutanol.

15 Diese Lösung wird anschließend gegebenenfalls mit der Komponente (C) und einem Synergisten für die Komponente (C) versetzt. Aus der resultierenden Mischung wird das organische Lösungsmittel unter starkem Rühren unter Normaldruck oder im Vakuum destillativ entfernt. Die entstehenden wässrigen Dispersionen weisen Feststoffgehalte von 20 bis

20 95 Gew.% auf. Der Restlösungsmittelgehalt liegt unter 3 Gew.%, bevorzugt unter 0,1 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der wässrigen Bindemitteldispersion.

25 In besonderen Fällen können die 100%igen Komponenten (B), die eventuell bereits die Komponente (C) und Synergist enthalten, durch kräftiges Rühren auch direkt in Wasser eingearbeitet werden.

30 Die gegebenenfalls mitzuverwendende Komponente (C) sowie die Hilfsstoffe können selbstverständlich auch unter Anwendung von in der Lacktechnologie üblichen Methoden nachträglich in die fertigen Dispersionen eingearbeitet werden.

35

Die fertigen Lacke können zur Erzielung optimaler Verarbeitungsviskosität mit Wasser verdünnt werden.

Die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wässrigen Überzugsmitteldispersionen zeichnen sich durch hohe Lagerstabilität aus. Sie sind praktisch frei von organischen Lösungsmitteln und lassen sich mit gutem Erfolg als Beschichtungsmittel für nichtmetallische und metallische Substrate, z.B. für Leder, Kunststoffe, Papier, Holz, Glas, Keramik sowie metallische Untergründe einsetzen, wobei nichtmetallische Untergründe bevorzugt sind. Mit den erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wässrigen Bindemitteldispersionen können in nur einem Arbeitsgang kochblasenfreie, hochglänzende Beschichtungen von über 100 μ Dicke erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Bindemitteldispersionen lassen sich vorteilhaft auch zur Verstärkung von Faservliesen einsetzen.

Die Verarbeitung der erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wässrigen Überzugsmittel erfolgt nach üblichen Methoden, wie durch Streichen, Rakeln, Spritzen, Walzen, Gießen oder Drucken. Zur Härtung werden die Überzüge im allgemeinen bis zu 30 min bei Temperaturen bis 100°C vorgeheizt und anschließend kurzzeitig einer UV- oder energiereichen Elektronenstrahlung ausgesetzt. Hierzu werden die üblicherweise für die Härtung von Überzügen eingesetzten UV- bzw. Elektronenstrahlungsquellen verwendet, wie z.B. beschrieben in UV Curing: Science and Technology, Editor: S. Peter Pappas, Technology Marketing Corporation, Stamford, USA, 1978 und Atomic Radiation and Polymers, Charlesby, Pergamon Press, 1960.

Bei porösen Substraten, wie beispielsweise Leder, Papier, Holz, sind nur sehr kurze Vorheizzeiten erforderlich, da die Hauptmenge des Wassers von Untergrund aufgenommen wird; bisweilen kann auf Vorheizen ganz verzichtet werden.

5

Gegenüber konventionellen strahlungshärtbaren Beschichtungsmitteln weisen die erfindungsgemäßen Überzugsmittel u.a. auch den Vorteil auf, daß keine reaktiven Verdünner (Monomere) und Dispergierhilfsmittel benötigt werden.

10

Die resultierenden hochglänzenden, dicken Überzüge sind frei von Oberflächenstörungen, beständig gegen organische Lösungsmittel und weisen eine beachtliche Flexibilität, Kratz- und Knitterfestigkeit auf. Wie bei der Applikation 15 als Klarlack deutlich wird, sind die erhaltenen Beschichtungen absolut trübungsfrei.

20

Als weitere Vorteile der erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wässrigen Bindemitteldispersionen sind ihre geringe Toxizität, ihre Umweltfreundlichkeit sowie ihre hohe Wirtschaftlichkeit zu erwähnen. Letzteres gilt insbesondere im Vergleich zu konventionellen Wasserlacken, die selbst zur Erzielung kocherfreier Schichtdicken von nur 60 μ m komplizierte, zeitraubende Aufheizprogramme, hohe Einbrenntemperaturen (teilweise bis 200°C) sowie lange Härtungszeiten (mitunter über 30 min) erfordern. Nichtmetallische organische Substrate, wie Leder, Papier oder Holz, scheiden für konventionelle Wasserlacke aus diesem Grunde ohnehin aus. Diese Untergründe erweisen sich für die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wässrigen Überzugsmittel als besonders vorteilhaft. Mit den erfindungsgemäßen Dispersionen können jedoch auch metallische Untergründe mit gutem Erfolg lackiert werden. Hier kommt in erster Linie ein Einsatz für coil-coating wegen der Ebenheit der Substrate, der kurzen Vorheizzeiten, insbesondere im Falle

L

dünner Schichten sowie der geringen Härtungszeit in Frage. Im Gegensatz zu konventionellen strahlungshärtbaren Lacken, die aufgrund ihres Monomerengehaltes toxikologisch bedenklich sein können, ist mit den erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wässrigen Überzugsmitteln sogar ein Einsatz für die Beschichtung von Lebensmittelbehältern denkbar.

5 Folgende Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher charakterisieren, ohne diese einzuschränken.

10 Die angegebenen Teile und Prozente beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

Beispiel 1

15 160 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 1 Mol Butandioldiglycidäther und 2 Mol Acrylsäure werden nach Zugabe von 25 Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 123 Teilen Tetrahydrofuran und 0,12 Teilen Dibutylzinnlaurat solange bei 20 60°C gerührt, bis der NCO-Gehalt 0 % beträgt.

Nun wird eine Mischung von 31,3 Teilen 80%iger Mercaptoessigsäure, 27,4 Teilen Triäthylamin und 14,1 Teilen Aceton zugegeben und nach fünfstündigem Rühren bei 60°C wird mit 25 1000 Teilen Wasser unter kräftigem Rühren dispergiert.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels durch Vakuumdestillation verbleibt eine 67,9%ige, stabile Dispersion.

30 Beispiel 2

207 Teile eines Polycaprolactons mit der OH-Zahl 135, 18 Teile Butandiol 1,4, 170,3 Teile 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat und 177 Teile einer 68,9%igen acetoni-35 schen Lösung von Epikote-828-diacrylat (= Umsetzungsprodukt

„

aus 1 Mol [®]Epikote 828 und 2 Mol Acrylsäure) werden mit Tetrahydrofuran auf 50 % verdünnt und nach Zugabe von 0,5 Teilen Dibutylzinnoctoat und 0,25 Teilen Dibutylzinn-dilaurat solange bei 60°C gerührt, bis der NCO-Gehalt 0 % beträgt.

Zu dieser Lösung wird dann eine Mischung von 34,5 Teilen 80%iger Mercaptoessigsäure, 30,3 Teilen Triäthylamin und 15,6 Teilen Aceton gegeben.

10

Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten bei 60°C wird der Ansatz mit 800 Teilen Wasser unter kräftigem Rühren dispersiert.

15 Nach dem Abtrennen des Lösungsmittels durch Vakuumdestillation verbleibt eine 39,5%ige, stabile Dispersion.

Beispiel 3

20 500 Teile eines Polyesters mit der OH-Zahl 56, bestehend aus Adipinsäure, Butandiol 1,4 und Glykol, 544 Teile einer 70%igen acetonischen Lösung von Epikote-828-diacrylat (vgl. Beispiel 2), 18 Teile Butandiol und 300 Teile 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat werden mit Tetrahydrofuran 25 auf 40 % verdünnt und nach Zugabe von 0,4 Teilen Dibutylzinn-dilaurat und 0,5 Teilen Dibutylzinnoctoat solange bei 60°C gerührt, bis der NCO-Gehalt 0 % beträgt.

Zu dieser Lösung wird eine Mischung von 80,5 Teilen 80%iger 30 Mercaptoessigsäure, 70,7 Teilen Triäthamin und 36 Teilen Aceton gegeben.

Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten bei 60°C wird der Ansatz unter kräftigem Rühren mit 1400 Teilen Wasser dispersiert.

„

Nach der destillativen Abtrennung des Lösungsmittels im Vakuum erhält man eine 39,1%ige stabile Dispersion.

Beispiel 4

5

500 Teile eines Polyesters mit der OH-Zahl 56, bestehend aus Adipinsäure, Butandiol 1,4 und Glykol, 544 Teile einer 68,9%igen acetonischen Lösung von Epikote-828-diacrylat (vgl. Beispiel 2), 18 Teile Butandiol 1,4 sowie 250 Teile 10 4,4'-Diphenylmethandiiisocyanat werden mit Tetrahydrofuran auf 50 % verdünnt und nach Zugabe von 0,5 Teilen Dibutylzinnoctoat und 10 Tropfen Dibutylzinnlaurat solange bei 60°C gerührt, bis der NCO-Gehalt 0 % beträgt.

15 Zu dieser Lösung wird eine Mischung von 80,5 Teilen 80%iger Mercaptoessigsäure, 70,7 Teilen Triäthylamin und 36 Teilen Aceton gegeben.

20 Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten bei 60°C wird der Ansatz mit 1700 Teilen Wasser dispergiert.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter Vakuum erhält man eine 44,7%ige stabile Dispersion.

25 Aufbereitung der Bestrahlungsproben:

In die wässrigen Polymerdispersionen werden 3 Gew.% UV-Initiator (Darocur 1173 Firma Merk) eingerührt. Anschließend werden die Dispersionen mit einem 80,um-Kastenrakel auf 30 Weißblech aufgezogen und 5 Minuten bei 80°C getrocknet.

Bestrahlen der Proben:

35 Die Proben wurden mit einer Geschwindigkeit von 6 m/min an einer Quecksilberhochdrucklampe (Leistungsaufnahme:

„

80 W/cm) im Abstand von 10 cm vorbeigeführt.

Alle Proben ergaben trockene und klebfreie vernetzte Lackfilme. Die Pendelhärten (nach König) der UV-gehärteten Überzüge, die aus den nach Beispiel 1 bis 4 hergestellten

5 Dispersionen erhalten wurden, sind folgende:

Beispiel 1: 35 (sec.)

" 2: 69 "

" 3: 32 "

10 " 4: 32 "

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Strahlungshärtbare, emulgatorfreie wässrige Bindemittel-dispersionen, im wesentlichen bestehend aus

5

(A) 5 bis 80 Gewichtsprozent Wasser,
(B) 95 bis 20 Gewichtsprozent eines in (A) dispergierten polymerisierbaren Bindemittels und
(C) 0 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf (B), mindestens 10 eines Photoinitiators,

dadurch gekennzeichnet, daß das polymerisierbare Bindemittel (B) ein Thioätheraddukt eines polymerisierbaren Oligo- oder Polymeren ist, das ein mittleres Molekulargewicht von mindestens 350, einen Carboxylgruppengehalt von 0,2 bis 15 % und einen Gehalt von 0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Oligo- bzw. Polymer aufweist.

20

2. Bindemitteldispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das polymerisierbare Bindemittel (B) durch Addition von Mercaptocarbonsäuren an nicht wasserlösliche polymerisierbare Oligo- oder Polymere, die mindestens zwei C-C-Doppelbindungen pro Molekül enthalten, erhalten worden ist.

25

3. Bindemitteldispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht wasserlösliche Oligo- oder Polymere zur Herstellung des polymerisierbaren Bindemittels (B) durch Einführung von α, β -äthylenisch ungesättigten Acylresten in ein Acrylatpolymer erhalten 30 Umsetzungsprodukte verwendet werden.

4. Bindemitteldispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Oligo- oder Polymeres zur Herstellung des polymerisierbaren Bindemittels (B) ein gegebenenfalls Harnstoffgruppen enthaltendes Polyurethan(meth-)acrylat verwendet wird.
5. Bindemitteldispersion nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als polymerisierbares Bindemittel (B) ein Thioätheraddukt mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 50 000, einem Carboxylgruppengehalt zwischen 0,5 und 10 % und einem Gehalt von 0,01 bis 0,5 Mol Doppelbindungen in 100 g Addukt verwendet wird, das durch Umsetzung eines gegebenenfalls Harnstoffgruppen enthaltenden Urethanacrylats mit Mercaptocarbonsäuresalzen erhalten worden ist.
6. Bindemitteldispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als polymerisierbare Oligo- oder Polymere zur Herstellung des Bindemittels (B) polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyester mit Säurezahlen von höchstens 10 verwendet werden.
7. Bindemitteldispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als polymerisierbare Oligo- oder Polymere zur Herstellung des Bindemittels (B) polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyäther verwendet werden.
8. Bindemitteldispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als polymerisierbare Oligo- oder Polymere zur Herstellung des Bindemittels (B) hydroxylgruppenhaltige Umsetzungsprodukte aus einem mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit mindestens einer α,β -äthylenisch

ungesättigten Carbonsäure verwendet werden.

9. Verfahren zur Herstellung strahlungshärtbarer wässriger Bindemitteldispersionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung der Komponente (B) in einem inerten organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch mit Wasser gemischt und das inerte organische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch destillativ entfernt wird, wobei gegebenenfalls Komponente (C) und andere Hilfs- und Zusatzstoffe der Lösung der Komponente (B) zugefügt werden oder das Wasser nach der destillativen Entfernung des inerten organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches zugefügt wird.
10. 10. Verwendung der strahlungshärtbaren wässrigen Bindemitteldispersionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche für mittels UV-Strahlung oder beschleunigter Elektronen härtbare Überzugsmittel zur Beschichtung von metallischen und nichtmetallischen Substraten, wobei die Überzugsmittel gegebenenfalls zusätzlich Synergisten für die Komponente (C), Pigmente, Füllstoffe, lösliche Farbstoffe, weitere von Komponente (B) verschiedene Bindemittel und andere in der Lacktechnologie übliche Hilfsmittel enthalten.
25. 11. Verwendung der strahlungshärtbaren wässrigen Bindemitteldispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Verstärkung von Faservliesen, wobei die Härtung des Bindemittels durch UV-Strahlung oder beschleunigte Elektronen erfolgt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Kategorie der Referenzen
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Bestell- Nr. An. Zahl	
A	<u>FR - A - 1 284 015 (RHONE POULENC)</u> * Seite 3, Zusammenfassung; Seite 2, linke Spalte, Absatz 5 *	1	G 03 C 1/68 C 08 G 18/08 C 08 G 18/83 C 08 G 85/00 C 09 D 5/02 D 04 H 1/64 C 03 F 8/34
A	<u>GB - A - 1 072 658 (CHEM.WERKE HULS)</u> * Seite 2, Patentanspruch 1: Seite 1, Zeilen 56-65 *	1	
P,A	<u>GB - A - 2 030 573 (DAINICHISEIKA COLOR)</u> veröffentlicht am 10. April 1980 * Seite 6, Patentansprüche 1,2 und 7 bis 9; Seiten 3 und 4; Beispiele 6 bis 8 *	1	G 03 C 1/68 C 08 G 18/06 C 08 G 18/83 C 08 G 85/00 C 09 D 5/02 C 08 F 299/06 C 08 F 299/04 C 08 G 18/67 C 08 G 63/76 C 08 F 8/34
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			KATEGORIE DER GERECHNETEN ANTRÄGE <input type="checkbox"/> Amtliche Anträge <input type="checkbox"/> Rechtsanträge <input type="checkbox"/> Entscheidende Orientierungs- Anträge <input type="checkbox"/> Patent- und Marken- Anträge, die nicht als Legitimitätsanträge angesehen werden Grundsätze <input type="checkbox"/> Erkennende Anträge <input type="checkbox"/> In der Anmeldung angeführtes Recht an <input type="checkbox"/> Rechtsanträge, welche anderen Rechtsweg <input type="checkbox"/> Mitgeteilte Rechte von Patents- tägern, welche sie anhendes Dokument
Recherchierort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 8. April 1981	Ersteller V. PUTNIBURCK

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)